

Ceric oxide particulates having a stable specific surface and a process for their preparation

Patent number: FR2584388
Publication date: 1987-01-09
Inventor: CALLOD JACK; SAUVION GUY-NOEL
Applicant: RHONE-POULENC SPEC CHIM (FR)
Classification:
- **International:** C01F17/00; C01F7/02; C01F15/00; B01J21/12; B01J23/10; C01B33/00
- **European:** B01J23/10, B01J23/12, C01F17/00, C01F17/00D, C01F17/00D2, C01F17/00F
Application number: FR19850010137-19850703
Priority number(s): FR19850010137 19850703

Also published as:
 EP0207857 (A2)
US4940685 (A1)
JP7165419 (A)
JP62056322 (A)
JP6064920 (A)

more >>

Abstract not available for FR2584388
Abstract of correspondent: US4940685

A ceric oxide composition, the specific surface of which remains essentially stable at elevated temperatures and which is thus well adopted for purposes of catalysis, is comprised of a plurality of solid, porous, finely divided ceric oxide particulates, said ceric oxide particulates advantageously having an effective amount of at least one oxide of another metallic element A intimately dispersed therein as to essentially prevent the coalescence of the micropores thereof.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
—
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
—
PARIS
—

①1 N° de publication : **2 584 388**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : **85 10137**

⑤1 Int Cl* : C 01 F 17/00; 7/02, 15/00; B 01 J 21/12,
23/10; C 01 B 33/00.

⑫ **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION** **A1**

②2 Date de dépôt : 3 juillet 1985.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 2 du 9 janvier 1987.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés :

⑦1 Demandeur(s) : *RHONE-POULENC SPECIALITES CHIMI-
QUES. — FR.*

⑦2 Inventeur(s) : Guy-Noël Sauvion et Jack Caillod.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : Marie-Claude Dutruc-Rosset, Rhône-
Poulenc Recherches.

⑤4 Composition à base d'oxyde cérique, sa préparation et ses utilisations.

⑤7 La présente invention est relative à une composition à
base d'oxyde cérique permettant la stabilisation à haute tem-
pérature de sa surface spécifique.

L'invention vise également un procédé pour son obtention et
ses applications tout particulièrement dans le domaine de la
catalyse.

FR 2 584 388 - A1

Composition à base d'oxyde cérique,
Sa préparation et ses utilisations.

La présente invention est relative à une composition à base d'oxyde cérique permettant la stabilisation à haute température de sa surface spécifique. L'invention vise également un procédé pour son obtention et ses applications tout particulièrement dans le domaine de la catalyse.

Dans l'exposé qui suit de l'invention, on entend par surface spécifique, la surface spécifique B.E.T déterminée selon la méthode BRUNAUER - EMMETT - TELLER décrite dans le périodique " The Journal of American Society 1938, 60, 309".

Il est connu que l'oxyde cérique peut être utilisé en tant que catalyseur ou support de catalyseur. On peut citer par exemple, les travaux de Paul MERIAUDEAU et Coll. relatifs à la synthèse du méthanol à partir de $\text{CO} + \text{H}_2$ sur des catalyseurs au platine déposés sur de l'oxyde cérique. (C.R. Acad. Sc. Paris t. 297 - Série II-471 - 1983).

Il est également bien connu que l'efficacité d'un catalyseur est généralement d'autant plus grande que la surface du contact entre le catalyseur et les réactifs est grande. Pour ce faire, il est nécessaire que le catalyseur soit maintenu en un état le plus divisé possible, c'est-à-dire que les particules solides qui le composent soient aussi petites et individualisées que possible. Le rôle fondamental du support est donc de maintenir les particules de catalyseur ou cristallites au contact des réactifs, à l'état le plus divisé possible.

Lors de l'emploi prolongé d'un support de catalyseur, il se produit une diminution de la surface spécifique due à la coalescence des micropores très fins. Au cours de cette coalescence, une partie du catalyseur est englobée dans la masse du support et ne peut plus être en contact avec les réactifs.

Jusqu'à présent, la plupart des oxydes cériques préparés présentent une surface spécifique qui décroît rapidement pour des températures de fonctionnement supérieures à 500°C. Ainsi, R.ALVERO et coll. (J. Chem. Soc. Dalton Trans 1984, 87) ont obtenu à partir de nitrato cérate d'ammonium, un oxyde cérique présentant après calcination à une température de 600°C, une surface spécifique de 29 m²/g.

Les auteurs précités P. MERIAUDEAU et coll ont déterminé sur le même type de préparation une surface spécifique de 27 m²/g.

La présente invention se propose de fournir une composition à base d'oxyde cérique permettant la stabilisation à haute température de sa surface spécifique caractérisée par le fait qu'elle contient de l'oxyde cérique et un additif constitué par au moins un des oxydes des métaux pris dans le groupe constitué par l'aluminium, le silicium, le zirconium, le thorium et les métaux de terres rares.

L'oxyde cérique mis en oeuvre dans l'invention est un produit connu et décrit dans la littérature.

Il peut être préparé notamment par chauffage à l'air entre 400°C et 1000° de l'hydroxyde cérique ou de certains sels oxygénés tels que nitrates, sulfates, carbonates, oxalates, acétates, (Cf. Paul PASCAL - Nouveau Traité de Chimie Minérale. Tome VII p 777 - 1959 -).

Il peut être avantageux dans certaines applications de le mettre en forme en effectuant une agglomération de ces particules selon des techniques bien connues d'extrusion ou de pastillage par pression.

La composition de l'invention peut contenir outre l'oxyde cérique, un oxyde du ou des métaux précités en une quantité représentant de 1 à 20% du poids de l'oxyde cérique et choisie de préférence entre 1 et 5%.

Elle peut être préparée par un procédé qui consiste à mélanger intimement l'oxyde cérique avec au moins un oxyde des autres métaux précités.

On effectue de préférence ce mélange intime par imprégnation de l'oxyde cérique à l'aide d'une solution d'au moins un sel des métaux précités décomposable en oxyde par chauffage que l'on dénommera, de manière simplifiée, précurseur d'oxyde.

Au titre de précurseurs d'oxydes d'aluminium, on peut citer les nitrates et les sulfates.

En ce qui concerne les précurseurs d'oxyde de silicium, on fait appel de préférence aux silicates d'ammonium quaternaire.

L'ion ammonium quaternaire des silicates mis en oeuvre selon l'invention présente des radicaux hydrocarbonés ayant de préférence 1 à 3 atomes de carbones.

On met de préférence en oeuvre au moins un silicate choisi parmi : le silicate de tétraméthylammonium, le silicate de tétraéthylammonium, le silicate de tétrapropylammonium, le silicate de tétrahydroxyéthylammonium (ou silicate de tétraéthanolammonium). Le silicate de tétraméthylammonium est notamment décrit dans Y.U.I. Smolin "Structure of water soluble silicates with complex cations" dans "Soluble silicates" Edition 1982. Le silicate de tétraéthanolammonium est notamment décrit dans Helmut H. Weldes, K. Robert Lange "Properties of soluble silicates" dans "Industrial and Engineering Chemistry" vol. 61, N 4, Avril 1969, et dans le brevet US 3 239 521. Les références citées ci-dessus décrivent également d'autres silicates d'ammonium quaternaires solubles dans l'eau qui font partie de l'invention.

Comme précurseurs d'oxyde de zirconium, on peut utiliser du sulfate de zirconium, du nitrate de zirconyle, éventuellement des complexes fluorés de zirconium et tout autre composé susceptible par calcination, de conduire à des oxydes de zirconium, soit sous forme zircone, soit sous forme baddeleyite.

En ce qui concerne les terres rares, on peut faire appel, par exemple, aux nitrates, chlorures, sulfates, carbonates d'yttrium ou de lanthanides tels que le lanthane, le praséodyme, le néodyme, le samarium, l'euporium, le gadolinium, le terbium, le dysprosium, l'holmium, l'erbium, le thulium, l'ytterbium, le lutécium. Parmi les lanthanides, on met en oeuvre de préférence le lanthane, le néodyme, le praséodyme.

Selon une variante préférée de l'invention, l'imprégnation est réalisée "à sec" c'est-à-dire que le volume total de solution utilisée est approximativement égal au volume poreux total présenté par le support. Pour la détermination du volume poreux, on peut le faire selon la méthode connue au porosimètre à mercure ou bien mesurer sur un échantillon, la quantité d'eau qu'il absorbe.

La concentration de la solution du précurseur d'oxyde dépend de la solubilité dudit précurseur.

Selon une deuxième étape du procédé de l'invention, on sèche l'oxyde cérique imprégné pour éliminer l'eau, en laissant ainsi les précurseurs des oxydes désirés sous forme dispersée dans l'oxyde cérique.

Le séchage est effectué le plus souvent à l'air à une température qui peut varier entre 80 et 300°C et choisie de préférence entre 100 et 150°C. Le séchage est poursuivi jusqu'à obtention d'un poids constant.

Généralement, la durée du séchage est comprise entre 1 et 24 heures.

Selon la troisième étape du procédé de l'invention, on calcine l'oxyde cérique imprégné à une température comprise généralement entre 400 et 1000°C et de préférence entre 600 et 900°C. La durée de calcination doit être suffisante pour transformer les précurseurs, en oxydes.

La durée de calcination peut varier dans de larges limites entre 1 et 24 heures et est choisie de préférence entre 4 et 10 heures.

La composition à base d'oxyde cérique préparée selon l'invention permet la stabilisation à haute température, de sa surface spécifique ce qui est mis en évidence dans les exemples ci-après.

Les applications de la composition à base d'oxyde cérique selon l'invention sont très nombreuses. On peut citer notamment les applications en tant que charge, liant, whashcoat, épaississant, dispersant, renforçateur, pigment, absorbant et matière première pour la fabrication de compositions de polissage du verre.

L'oxyde cérique stabilisé selon l'invention le rend bien adapté pour être utilisé dans le domaine de la catalyse, comme catalyseur ou comme support catalytique.

Il peut être employé comme catalyseur ou support de catalyseur pour effectuer diverses réactions telles que, par exemple : la déshydratation, l'hydrosulfuration, l'hydrodénitrification, la désulfuration, l'hydrodésulfuration, la déshydrohalogénéation, le reformage, le reformage à la vapeur, le craquage, l'hydrocraquage, l'hydrogénation, la déshydrogénation, l'isomérisation, la dismutation, l'oxychloration, la déshydrocyclisation d'hydrocarbures ou autres composés organiques, les réactions d'oxydation et/ou de réduction, la réaction de Claus, le traitement des gaz d'échappement des moteurs à combustion interne, la démétallation, la méthanation, la shift conversion.

Les exemples qui suivent illustrent l'invention sans toutefois la limiter. Dans les exemples, les éléments métalliques sont dosés par spectrométrie d'émission plasma.

Exemple 1 :

Dans cet exemple, on prépare un oxyde cérique contenant 2,5% de SiO_2 .

On part d'un oxyde cérique obtenu de la manière qui suit :

400 g de nitrate céreux hydraté $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sont dissous dans 220 cm^3 d'eau puis la solution est évaporée à 140°C pendant 4 heures. On effectue le séchage à l'air du produit obtenu progressivement à 400°C selon une montée en température de $1^\circ\text{C}/\text{minute}$.

On fait une calcination à l'air à 400°C pendant 6 heures et l'on obtient un oxyde cérique dont l'analyse par diffraction X montre qu'il est conforme à celui de l'oxyde cérique pur (JCPDS 40593).

Ensuite 153g d'oxyde cérique mis en forme par extrusion (addition de 20% d'eau) sous la forme de granulés ayant comme dimensions $2 \times 3 \text{ mm}$, sont imprégnés dans un drageoir tournant par 32 cm^3 d'une solution aqueuse de silicate de tétraéthylammonium présentant un rapport molaire $\text{SiO}_2/(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+$ égal à 1 et contenant 116g de SiO_2 par litre de solution.

L'oxyde cérique imprégné est ensuite soumis à un séchage à 140°C pendant 16 heures puis soumis à une calcination pendant 6 heures à différentes températures : 400°C , 550°C , 700°C et 900°C .

Après calcination, on effectue sur le produit désaggloméré par broyage dans un mortier d'agate, la mesure de la surface spécifique selon la méthode B.E.T.

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau I. A titre de comparaison, on donne la mesure de la surface spécifique de l'oxyde cérique non stabilisé.

Tableau I

	:	:	:	:	:	:
	:	Additif :	400°C :	550°C :	700°C :	900°C :
	:	:	:	:	:	:
Exemple 1	:	SiO ₂ :	80 :	70 :	60 :	20 :
	:	:	:	:	:	:
Essai A	:	- :	70 :	50 :	30 :	5 :
	:	:	:	:	:	:

L'examen du tableau I met clairement en évidence une meilleure stabilisation de la surface spécifique de l'oxyde cérique lors qu'il est additionné de silice.

Exemple 2 :

On prépare, ci-après, un oxyde cérique contenant 2,5% de ZrO₂, selon le protocole opératoire de l'exemple 1 mais en réalisant l'imprégnation avec 32cm³ d'une solution de nitrate de zirconyle contenant 116g/l d'oxyde de zirconium.

Les surfaces spécifiques BET mesurées après calcination sont consignées dans le tableau II.

Tableau II

	:	:	:	:	:	:
	:	Additif :	400°C :	550°C :	700°C :	900°C :
	:	:	:	:	:	:
Exemple 2	:	ZrO ₂ :	75 :	70 :	50 :	10 :
	:	:	:	:	:	:
Essai A	:	- :	70 :	50 :	30 :	5 :
	:	:	:	:	:	:

Exemple 3 :

Dans cet exemple, on prépare un oxyde cérique renfermant 2,5% de La₂O₃.

On effectue un mélange intime de 153 g d'oxyde cérique avec 32cm³ d'une solution de nitrate de lanthane contenant 116g/l d'oxyde de lanthane.

On sèche et calcine le produit obtenu selon le mode opératoire de l'exemple 1.

On rassemble les résultats dans le tableau III.

Tableau III

	:	:	:	:	:	:
	:	Additif :	400°C :	550°C :	700°C :	900°C :
	:	:	:	:	:	:
Exemple 3	:	La ₂ O ₃ :	75 :	70 :	50 :	10 :
	:	:	:	:	:	:
Essai A	:	- :	70 :	50 :	30 :	5 :
	:	:	:	:	:	:

Exemple 4 :

On prépare, ci-après, un oxyde cérrique contenant 2,5% de Al_2O_3 .

Selon le protocole opératoire de l'exemple 1, on imprègne en deux fois, 153g d'oxyde cérrique par 64 cm^3 d'une solution de nitrate d'aluminium contenant 58g/l de Al_2O_3 .

On sèche et calcine l'oxyde cérrique imprégné comme indiqué précédemment.

Les résultats obtenus sont les suivants :

tableau IV

	:	:	:	:	:	:
	:	Additif :	400°C :	550°C :	700°C :	900°C :
	:	:	:	:	:	:
Exemple 4	:	Al_2O_3 :	80 :	70 :	45 :	10 :
	:	:	:	:	:	:
Essai A	:	- :	70 :	50 :	30 :	5 :
	:	:	:	:	:	:

Le tableau IV montre l'effet de stabilisation de la surface spécifique à haute température obtenu par adjonction à l'oxyde cérrique, d'oxyde d'aluminium.

Revendications

1- Composition à base d'oxyde cérique caractérisée par le fait qu'elle contient de l'oxyde cérique et un additif constitué par au moins un des oxydes des métaux pris dans le groupe constitué par l'aluminium, le silicium, le zirconium, le thorium et les métaux de terres rares.

2- Composition selon la revendication 1 caractérisée par le fait qu'elle contient de 1 à 20% en poids d'un ou des oxydes précités.

3- Composition selon l'une des revendications 1 et 2 caractérisée par le fait qu'elle contient de 1 à 5% en poids d'un ou de oxydes précités.

4- Procédé de préparation de la composition décrite dans l'une des revendications 1 à 3 caractérisé par le fait qu'il consiste à mélanger intimement l'oxyde cérique avec au moins un oxyde des métaux précités.

5- Procédé selon la revendication 4 caractérisé par le fait que l'on imprègne l'oxyde cérique à l'aide d'une solution d'au moins un sel des métaux précités décomposable en oxyde par chauffage.

6- Procédé selon la revendication 5 caractérisé par le fait que l'on imprègne "à sec" l'oxyde cérique.

7- Procédé selon l'une des revendications 4 à 6 caractérisé par le fait que le précurseur d'oxyde est un nitrate ou un sulfate d'aluminium.

8- Procédé selon l'une des revendications 4 à 7 caractérisé par le fait que le précurseur d'oxyde est un silicate d'ammonium quaternaire.

9- Procédé selon l'une des revendications 4 à 8 caractérisé par le fait que le précurseur d'oxyde est un sulfate de zirconyle, un nitrate de zirconyle ou un complexe fluoré de zirconium.

10- Procédé selon l'une des revendications 4 à 9 caractérisé par le fait que le précurseur d'oxyde est un nitrate, chlorure, sulfate, carbonate d'yttrium ou de lanthanides.

11- Procédé selon l'une des revendications 4 à 10 caractérisé par le fait que l'oxyde cérique imprégné est séché entre 80 et 300°C.

12- Procédé selon la revendication 11 caractérisé par le fait que la température de séchage est choisie entre 100 et 150°C.

13- Procédé selon l'une des revendications 11 et 12 caractérisé par le fait que la durée du séchage varie entre 1 et 24 heures.

14- Procédé selon l'une des revendications 4 à 13 caractérisé par le fait que l'oxyde cérique imprégné est calciné entre 400 et 1000°C.

15- Procédé selon la revendication 14 caractérisé par le fait que la température de calcination est choisie entre 600 et 900°C.

16- Procédé selon l'une des revendications 14 et 15 caractérisé par le fait que la durée de calcination varie entre 1 et 24 heures.

17- Procédé selon la revendication 16 caractérisé par le fait que la durée de calcination est choisie entre 4 et 10 heures.

18- Utilisation de la composition décrite dans l'une des revendications 1 à 3 dans le domaine de la catalyse comme catalyseur ou support catalytique.